

Die Elemente der Gruppe 13:  
Al, Ga, In & Tl

**Literatur**

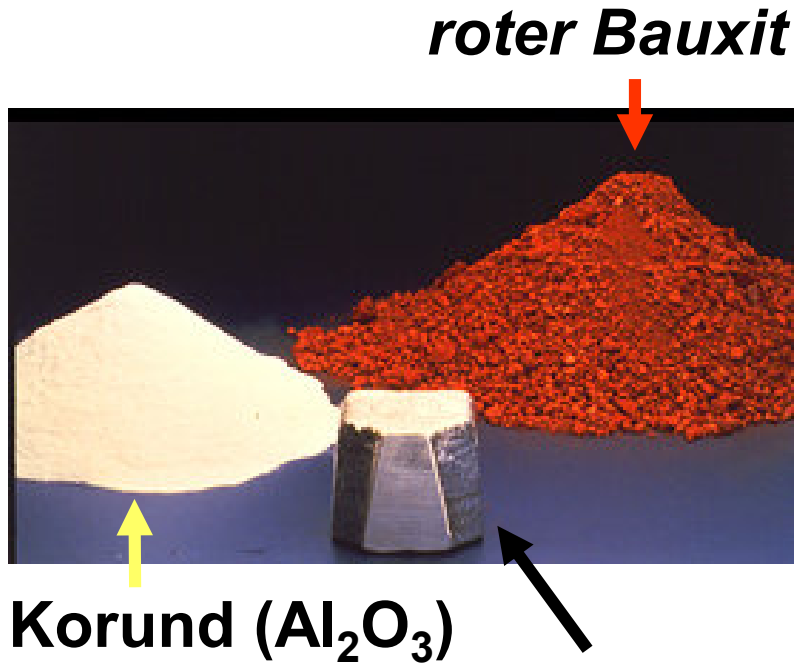
Catherine E. Housecroft & Edwin C. Constable  
**Chemistry** 4<sup>th</sup> Edition, 2010  
Kapitel 22.4 – 22.5, Seiten 748 – 754.

hgruetzmacher@ethz.ch

## Vorkommen und Darstellung von Al

	Vorkommen (Beispiele)	Darstellung (Beispiele)
Al	<p>Häufigstes Metall der Erdkruste. Oxide &amp; Hydroxide: <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math> (<i>Korund</i>), Ersatz <math>\text{Al}^{3+}</math> gegen <math>\text{M}^{3+} \Rightarrow</math> Edelsteine: <math>\text{Cr} \Leftrightarrow</math> Rubin; <math>\text{Ti, Fe} \Leftrightarrow</math> Saphir.</p> <p><math>\text{Al}(\text{OH})_3</math> (<i>Hydrargillit</i>); <math>\text{AlO}(\text{OH})</math> (<i>Diaspor, Böhmit</i>).</p> <p>Alumosilikate: Feldspäte &amp; Glimmer: <math>\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]</math> (Orthoklas, Granit)</p> <p>Tone (Verwitterungsprodukt der Feldspäte): <math>\text{Al}_2(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_5]</math> (Kaolinit)</p> <p>Bauxite (Verwitterungsprodukt der Tone): Gemische aus <math>\text{Al}(\text{OH})_3/\text{AlO}(\text{OH})</math></p> <p>Fluoride: <math>\text{Na}_3[\text{AlF}_6]</math> (<i>Kryolith</i>)</p>	<p>Elektrolyse einer Lösung von <b>reinem</b> Aluminiumoxid in geschmolzenem Kryolith</p> <p>2</p>

# Reinigung von Aluminium



## Reinigung

AlO(OH)/Al(OH)<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
roter Bauxit

↓ NaOH

Na[Al(OH)<sub>4</sub>] + Fe(OH)<sub>3</sub> (unlöslich)

↓ Impfen

[Al(OH)<sub>3</sub>]

↓ 1200°C

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Schmp. 2045 °C)

↓ Na<sub>3</sub>[AlF<sub>6</sub>]

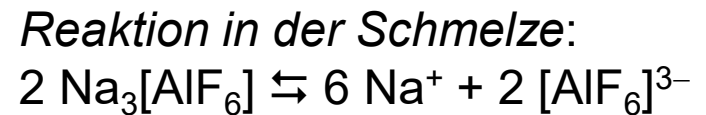
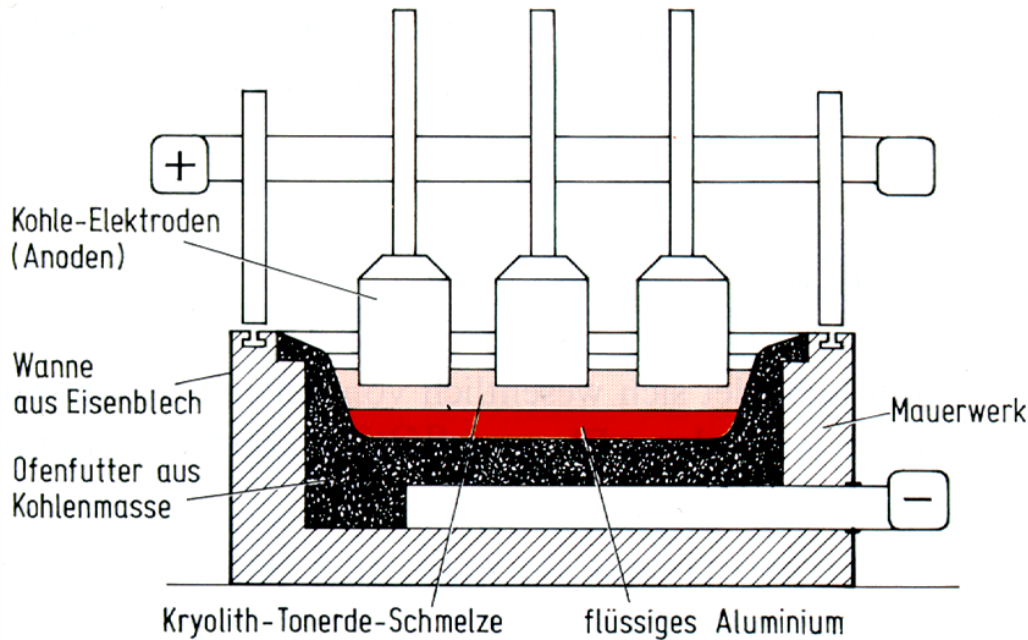
Eutektikum

10.5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

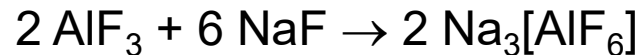
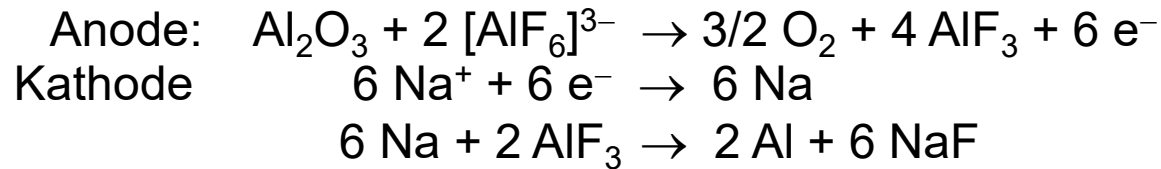
89.5% Na<sub>3</sub>[AlF<sub>6</sub>]

Schmp. 960°C

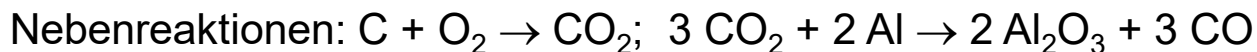
# Herstellung von Aluminium: Schmelzflusselektrolyse



## *Redoxreaktionen:*



## *Reaktionen an den Kohleelektroden:*



# Metalle: Vorkommen und Darstellung von Ga, In, Tl

	Vorkommen (Beispiele)	Darstellung (Beispiele)
Ga	seltenes Spurenelement in ZnS, Thiogermanaten, und Al-Oxiden	Nebenprodukt der Aluminiumherstellung
In	seltenes Spurenelement in ZnS	Gewinnung aus den Rauchgasen bei der Aufarbeitung von Metallsulfiden
Tl	„Doppelsulfide“: $TlAsS_2$ ( $Tl_2S \times As_2S_3$ )	Gewinnung aus den Rauchgasen bei der Aufarbeitung von Metallsulfiden

Siehe «Röstverfahren» von PbS



## Gallium

Schmp. 29.8 °C

ungewöhnliche Strukturen  
mit Ga-Ga Dimeren



## Indium

Schmp. 156. 6 °C



Kupfer/Indium/Gallium  
Diselenid (CIGS)  
Dünnschicht-Solarzelle

# Halogenide von Al – Tl

---

**Trihalogenide:  $\text{MX}_3$  M = Al, Ga, In; X = F, Cl, Br, I**  
 **$\text{TlF}_3, \text{TlCl}_3, \text{TlBr}_3$**

**$\text{TlI}_3$  enthält nicht  $\text{Tl}^{3+}$  sondern ist  $\text{Tl}^{+1} (\text{I}_3)^{-}$  ;**  
**Zerfall zu  $\text{TlI} + \text{I}_2$**

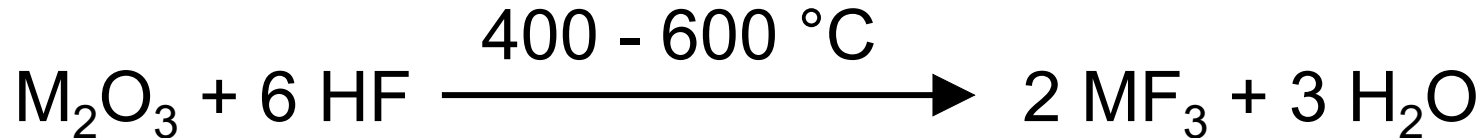
**Monohalogenide:  $\text{MX}$**



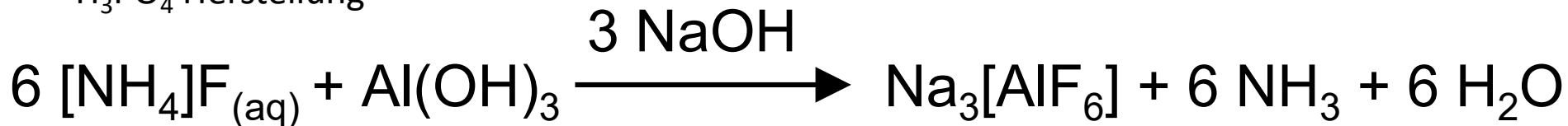
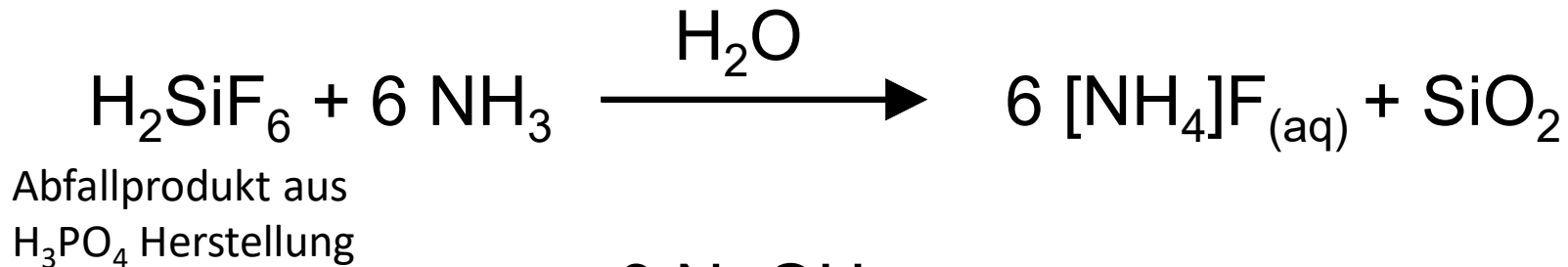
**Aber:  $\text{Tl}^{+1}\text{X}$  ist stabiler als  $\text{Tl}^{+3}\text{X}_3$**

# Synthese von Al, Ga, In Fluoriden

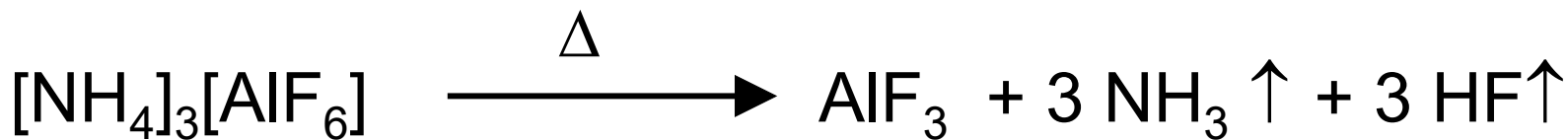
## Allgemein:



## Synthese von Kryolith:

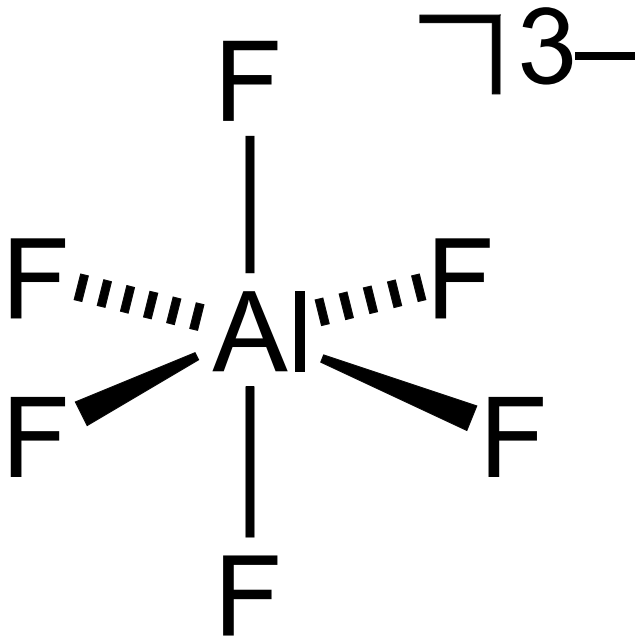


## Synthese von wasserfreiem $\text{AlF}_3$ :

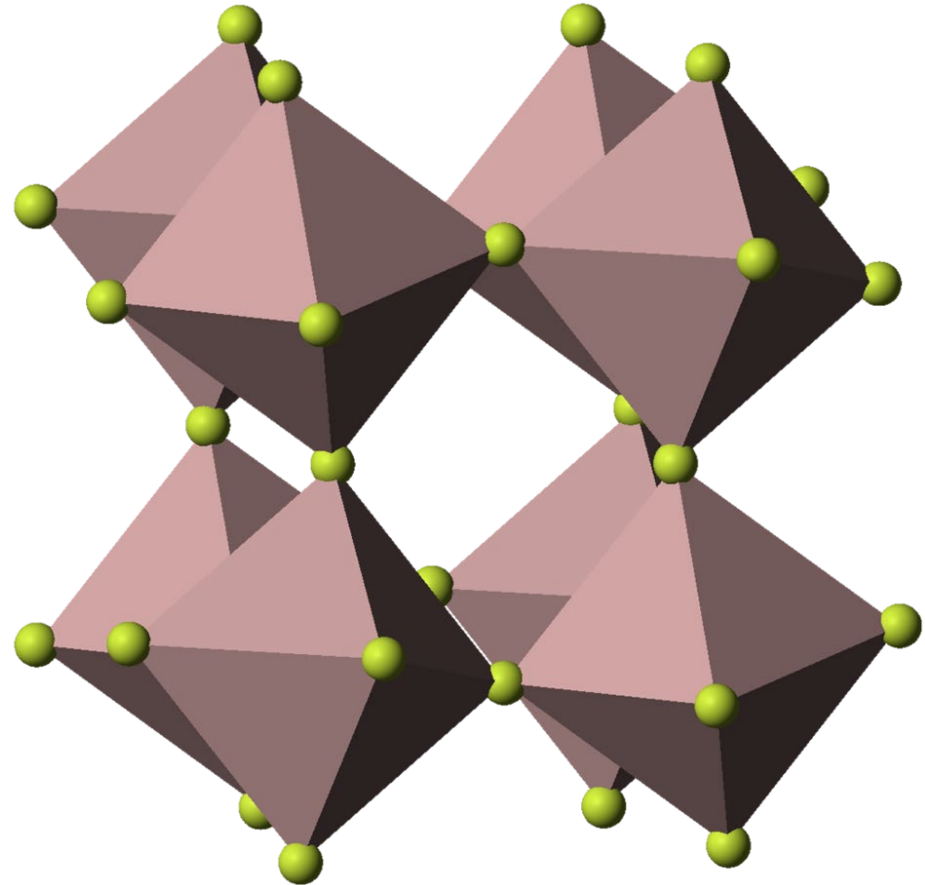


Katalysator, Kariesprophylaxe

In allen  $\text{MF}_3$  sind die  $\text{M}^{3+}$  oktaedrisch koordiniert



Hexafluoroaluminat  
isoliertes Trianion



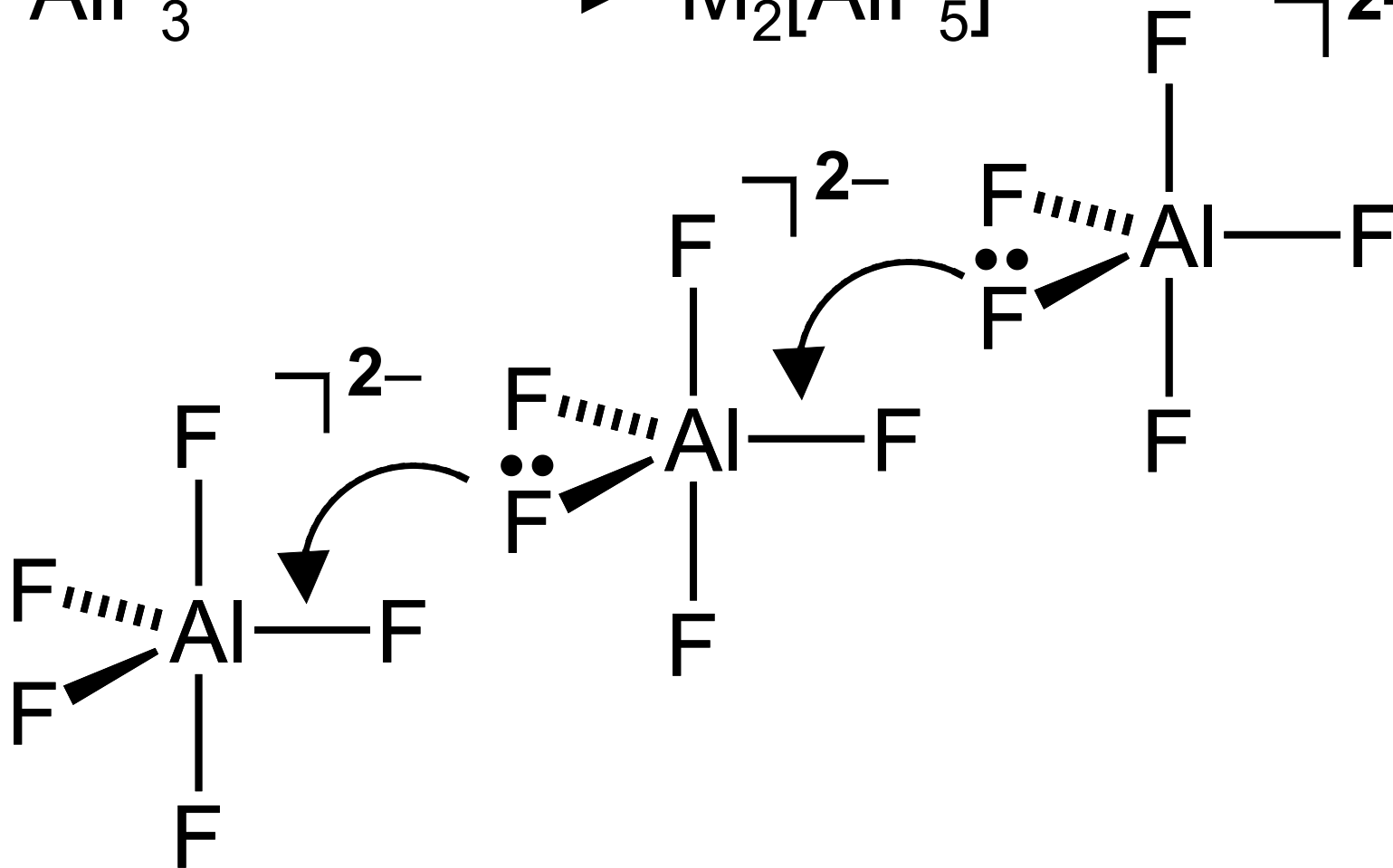
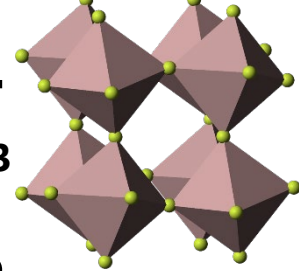
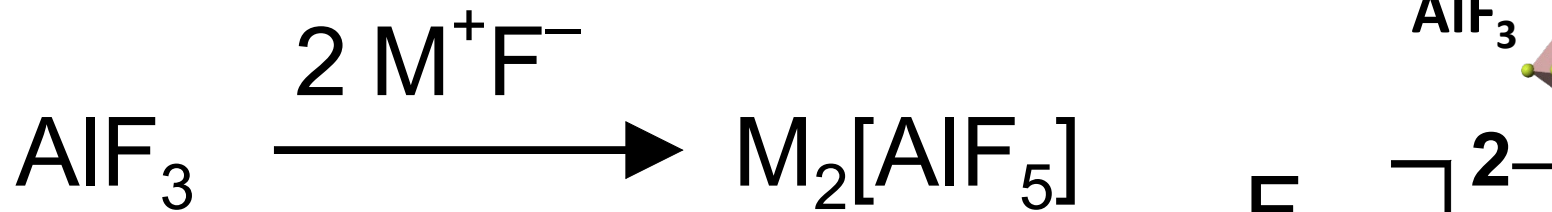
$\text{AlF}_3$  Aluminiumtrifluorid

3D Festkörper

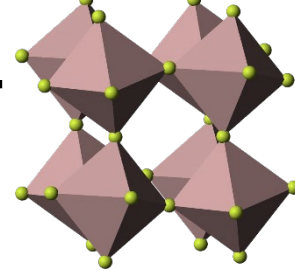
allseitig eckenverknüpfte  $\text{AlF}_6$ -Oktaeder



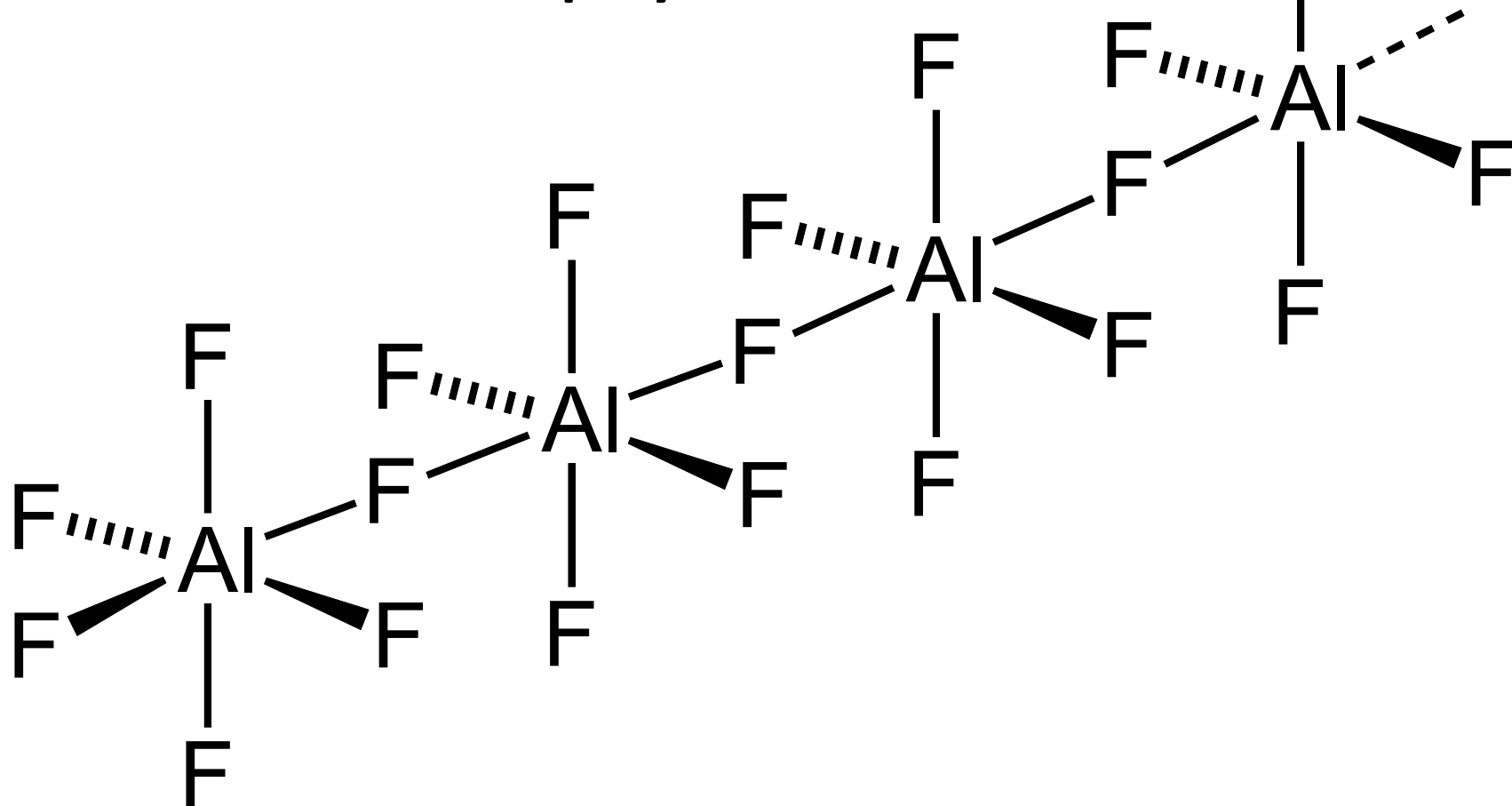
# Strukturen von Fluoriden



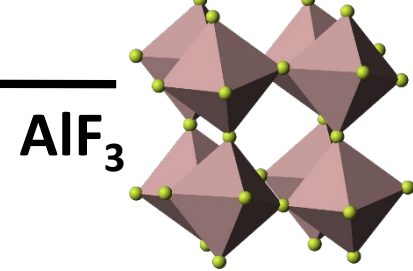
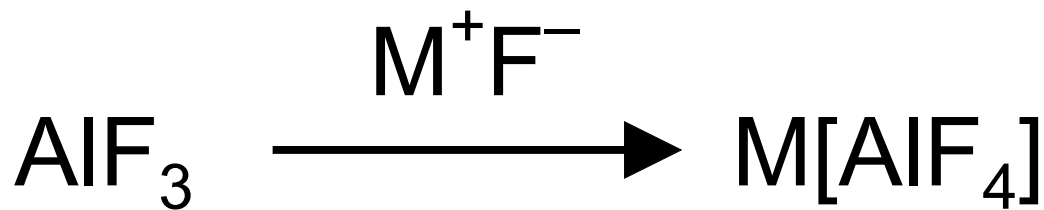
unhappy



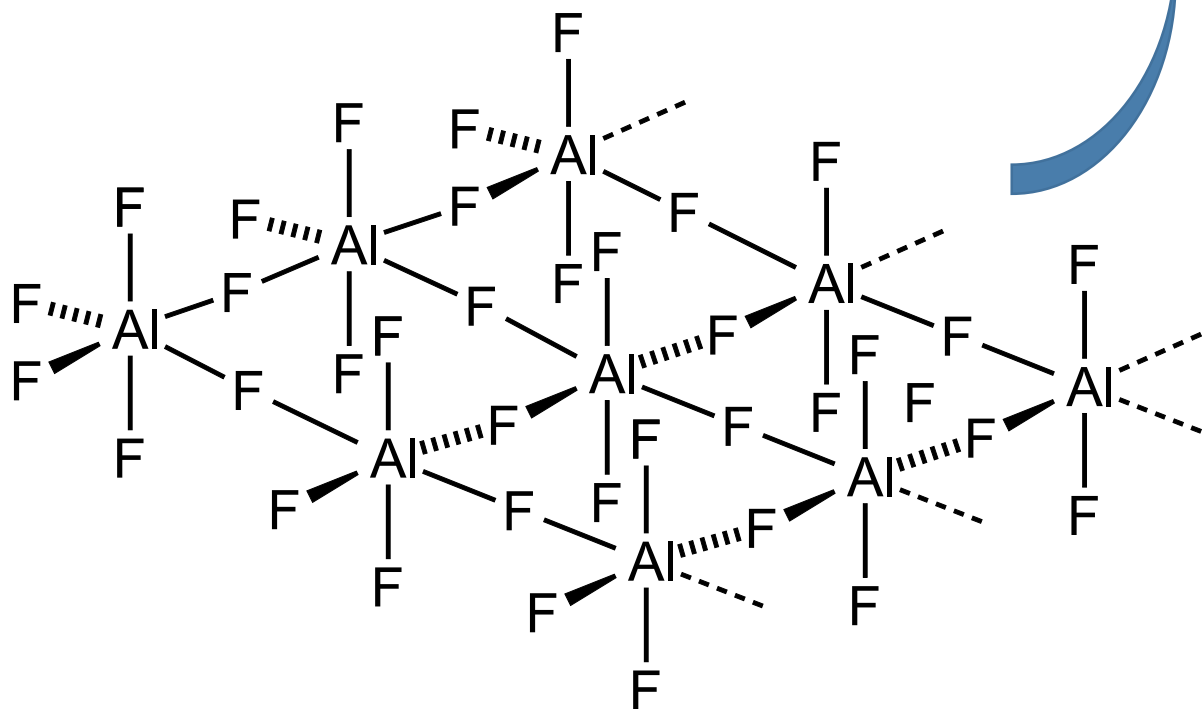
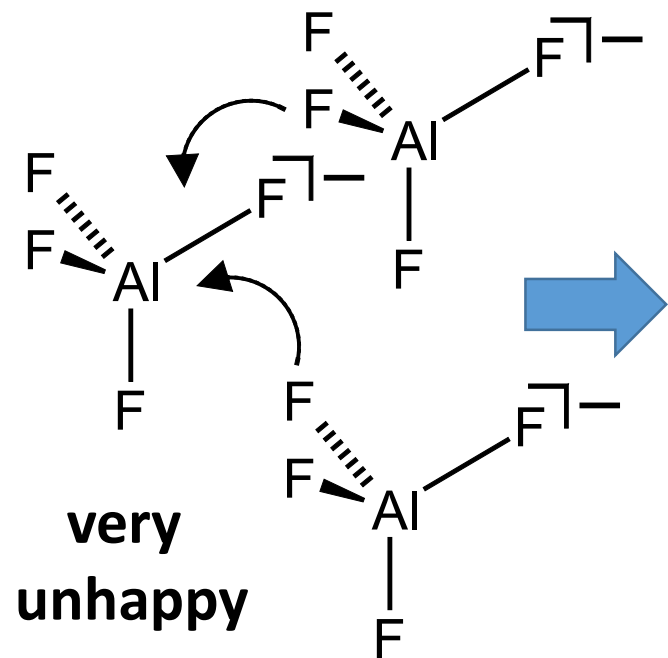
# Eindimensionales Ketten-Koordinationspolymer



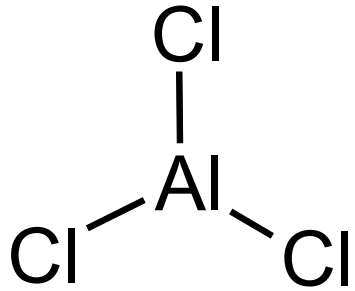
# Strukturen von Fluoriden



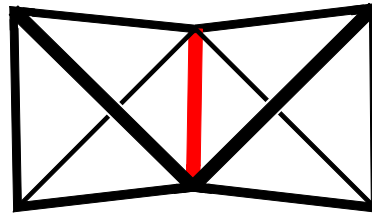
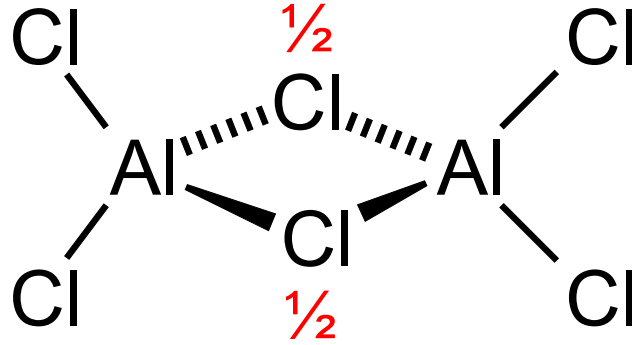
zweidimensionales  
Schicht-Koordinationspolymer  $-\text{F}^-$



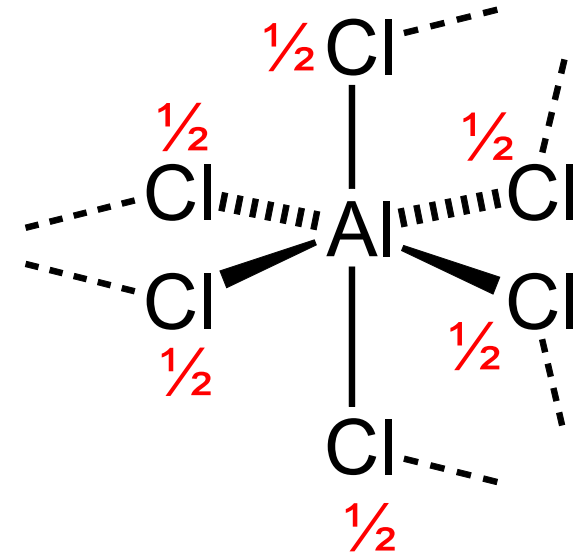
# Aluminiumchlorid



Monomer  
Gasphase  
(hohe Temp.  
niedriger Druck)

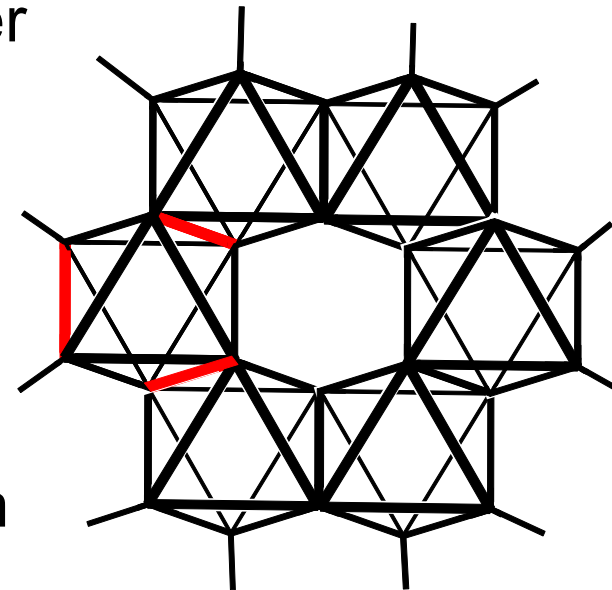


Gasphase & Schmelze: Dimer  
Sublimation: 180 °C

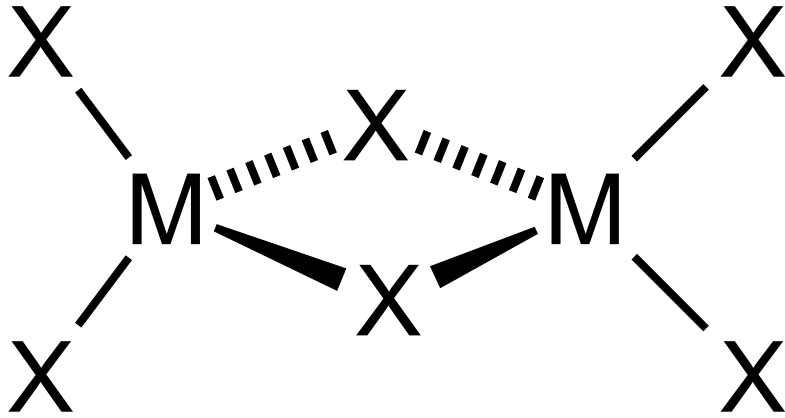


$[\text{Al}(\text{Cl}_6)^{1/2}]$

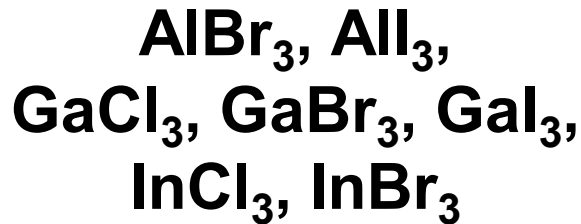
Kristall: Polymeres  
Schichtgitter mit  
6-fach koordinierten  
Al-Zentren



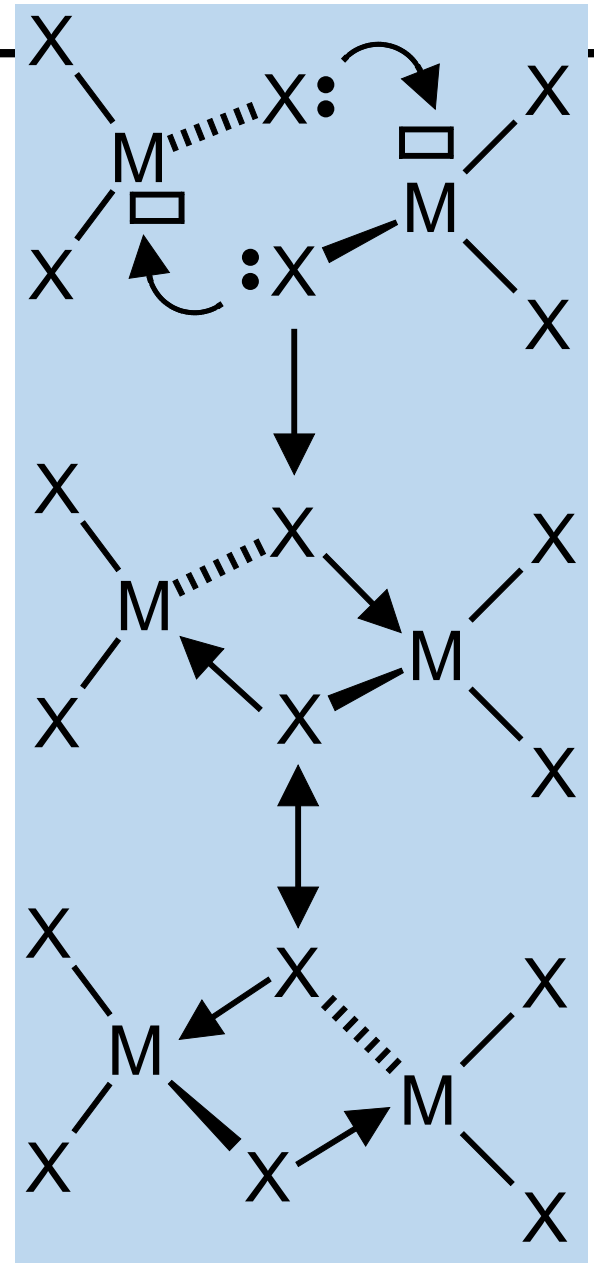
# Elementhalogenide: $\text{MX}_3$



Gasphase, Schmelze & Kristall

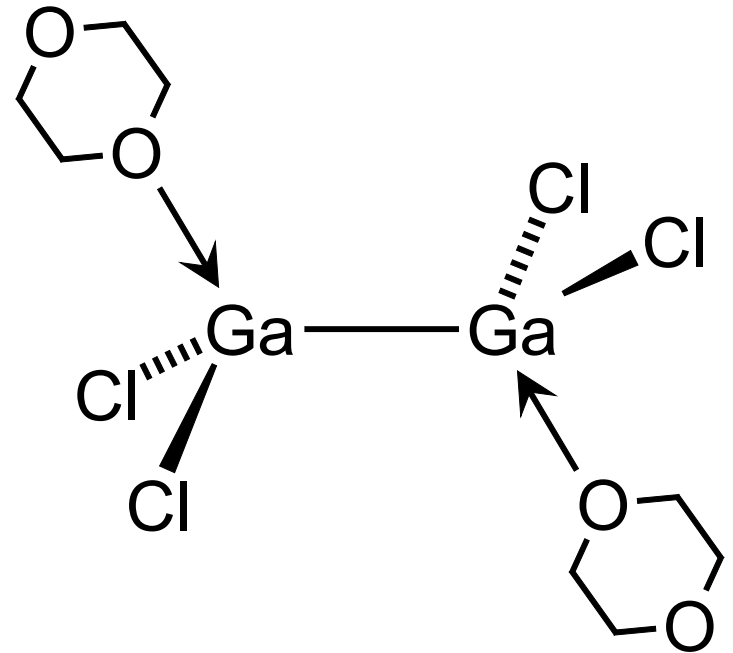
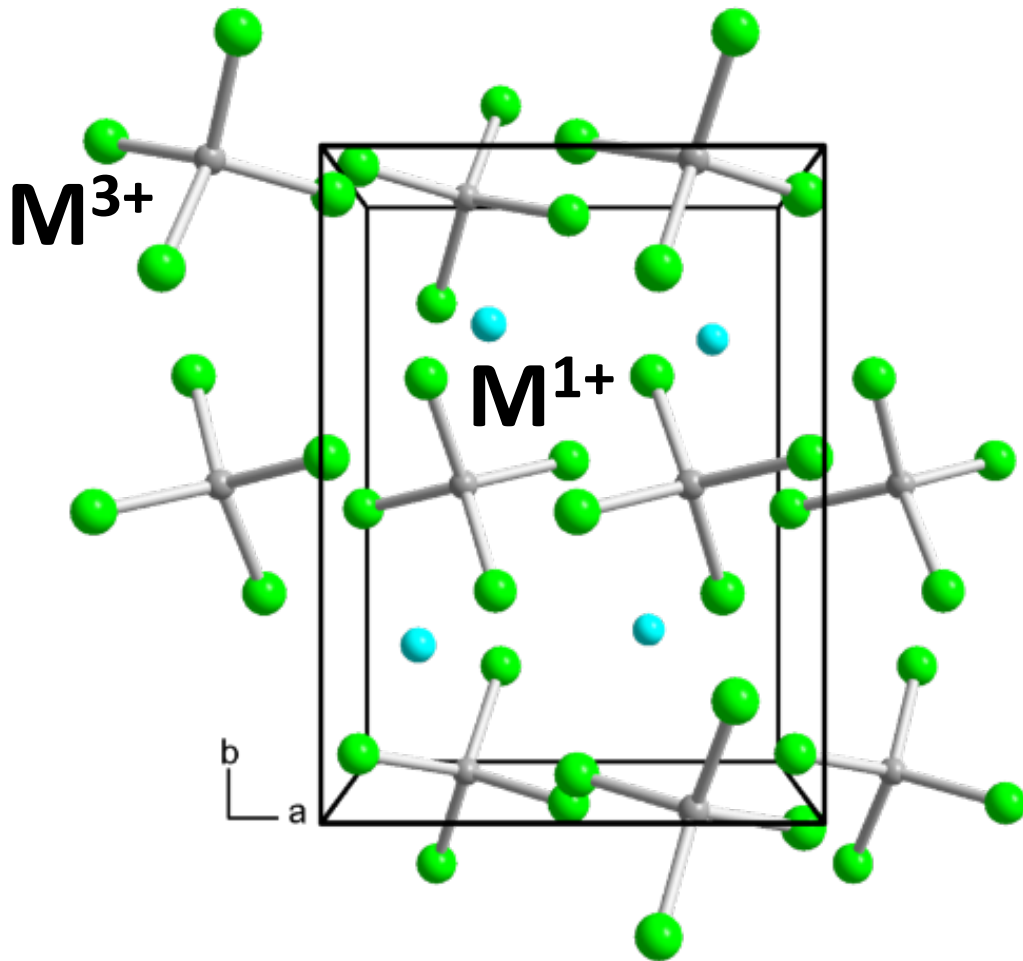
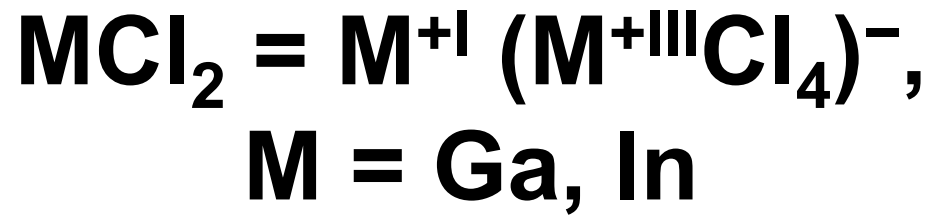


- leicht löslich in organischen Lösungsmitteln unter Addukt-Bildung  $\text{MX}_3 \times \text{S}$  (S = Solvens)
- Wichtige Katalysatoren für Friedel-Crafts-Alkylierungen



3 Zentren 4 Elektronen  
(3Z4e) Bindung

Gibt es Dihalogenide mit  $M^{2+}$ ?



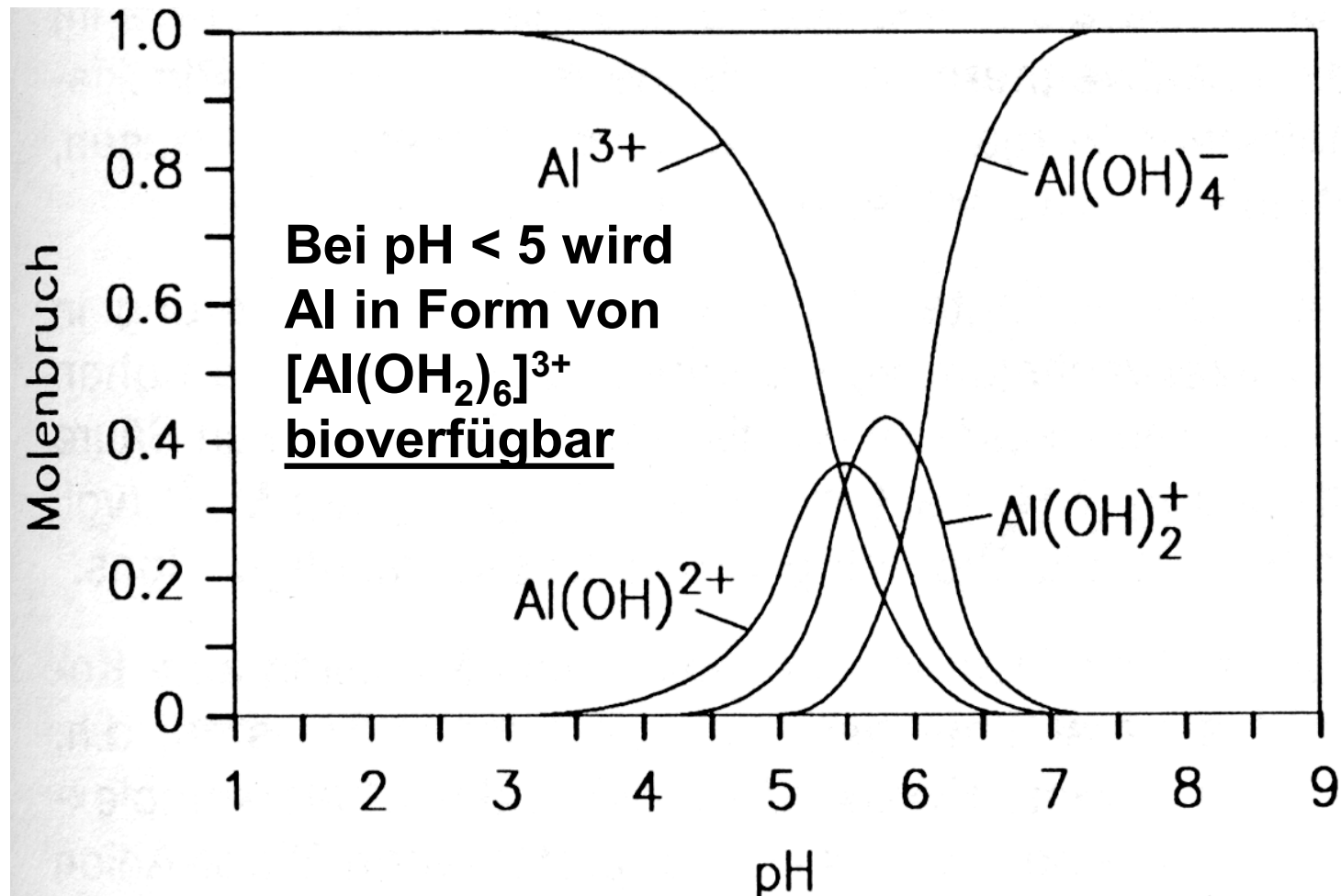
## Aluminium:

- Häufigstes “echtes” Metall in der Erdkruste.
- Zweitwichtigstes Werkmetall (nach Eisen)
- Keine (bekannte) “natürliche” biochemische Funktion.
  
- “Schadmetall” für Waldschäden -  
Al<sup>3+</sup> verursacht eine Versauerung der Böden
  
- Krankheitserregend als Bestandteil von unlöslichen Aluminiumsilikaten (in Hirngewebe-Regionen event. relevant für Alzheimer).

# Biologische Bedeutung von Aluminium-Sauerstoff-Verbindungen

pH 7:  $\text{Al}^{3+}$  liegt meist als unlösliches  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{AlO}(\text{OH})$  bzw.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vor.

Gelöstes  $\text{Al}^{3+}$  bei pH 5 - 7 sind kationische und anionische Hydroxokomplexe.

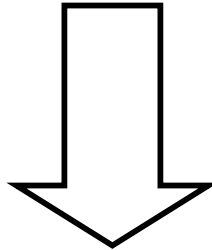




# Al in der Biosphäre

Kalkböden  
 $\text{CO}_3^{2-} / \text{HCO}_3^-$  Puffer  
neutral bis leicht basisch

$\text{pH} < 5$

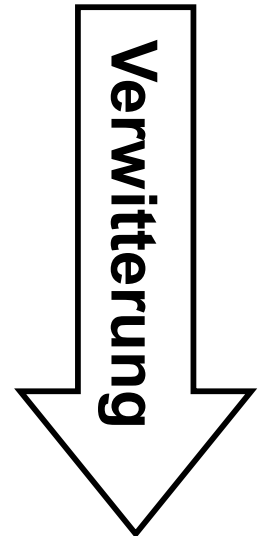


**Lösliche  $\text{Al}^{3+}$ -Komplexe**

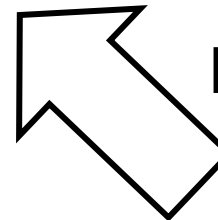
Hohe Ladungsdichte:  $3+ / 0.53\text{\AA}$

Feldspäte  
Aluminium-Silikatböden  
gepuffert bei  $\text{pH} 5 - 6.5$

Verwitterung



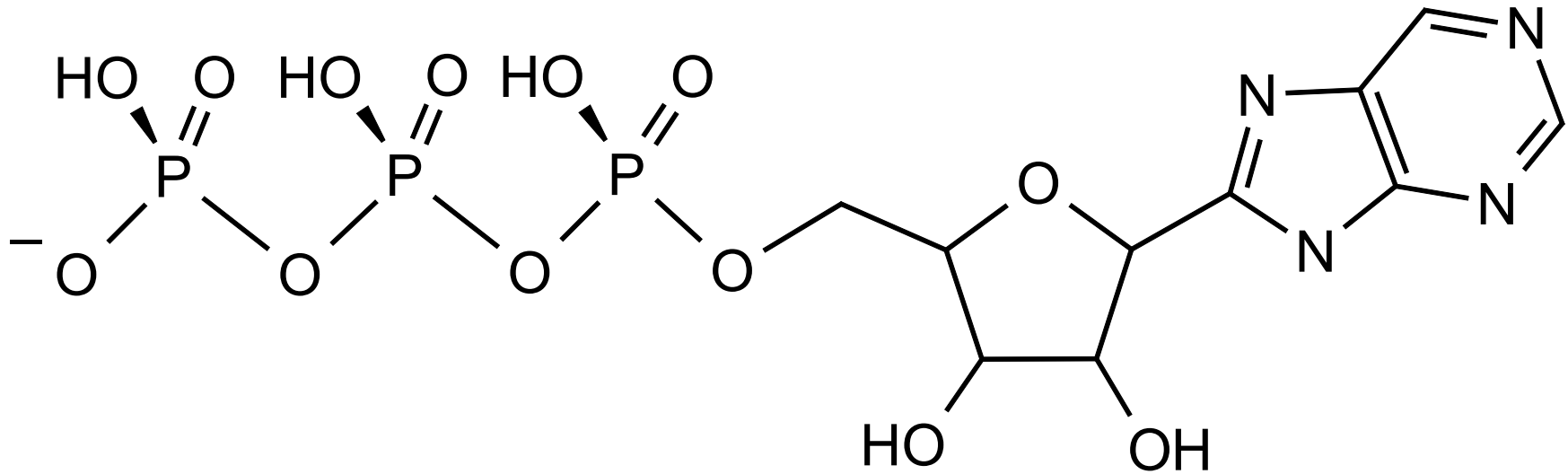
$\text{pH} < 2$



**$\text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Al}_2\text{O}_3$**

Reservoir 17

# Al in der Biosphäre

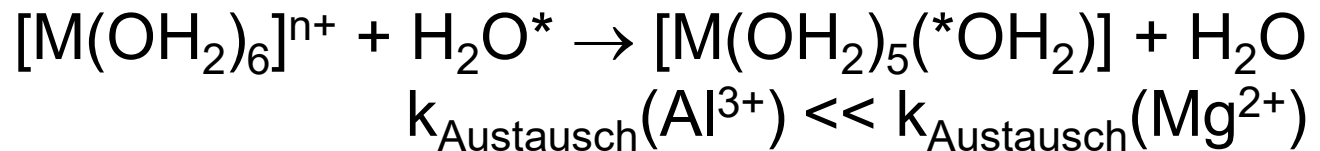


Adenosintri-phosphat (ATP)

## Thermodynamik

ATP bindet  $\text{Al}^{3+}$  mindestens 1000x stärker als  $\text{Mg}^{2+}$

## Kinetik

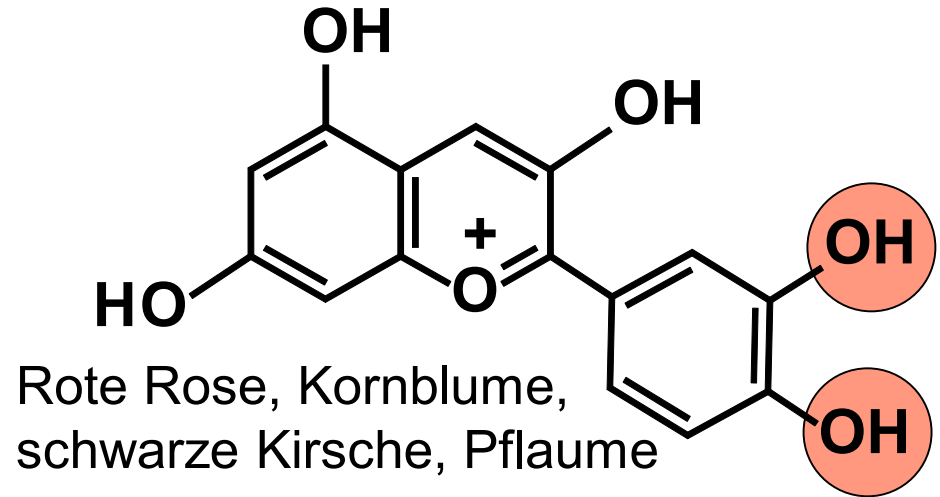
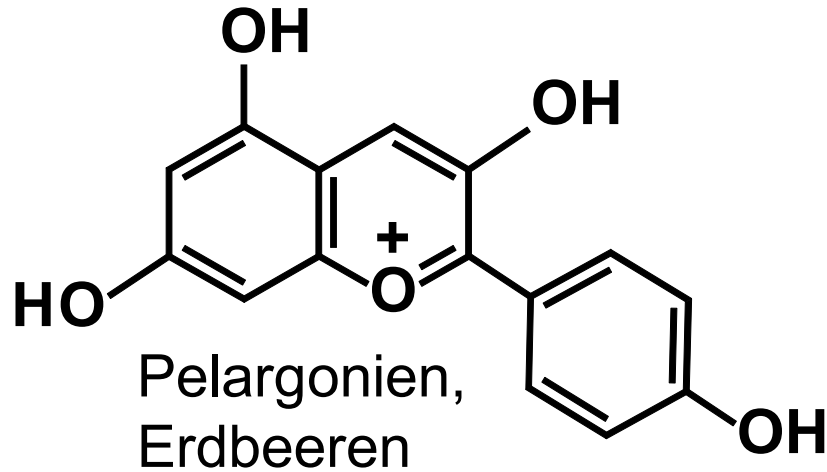


2 ms

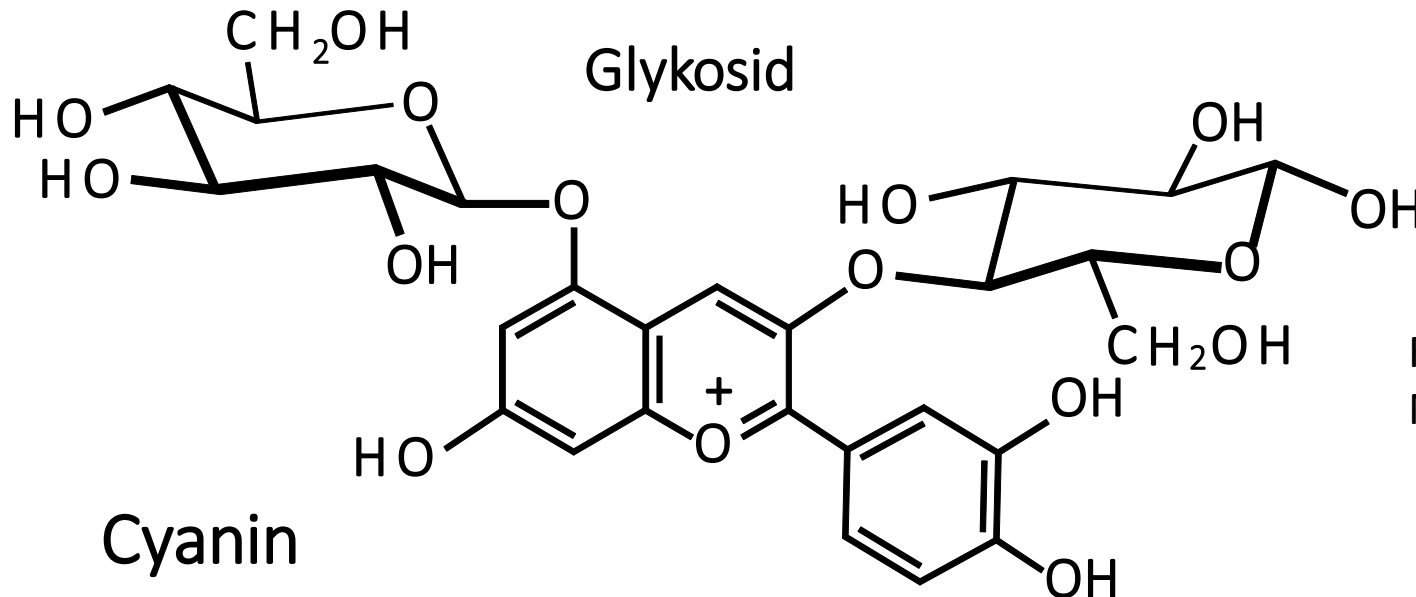
$6.3 \times 10^6$  ms

Verdrängung von  $\text{Mg}^{2+}$  aus seinen Komplexen  $\Rightarrow$  Störung  $\text{Mg}^{2+}$  abhängiger Stoffwechselfvorgänge (Kinasen, Cyclasen, Esterasen, Phosphatasen).

# Chromophore der Blütenfarbstoffe: Anthocyanidine

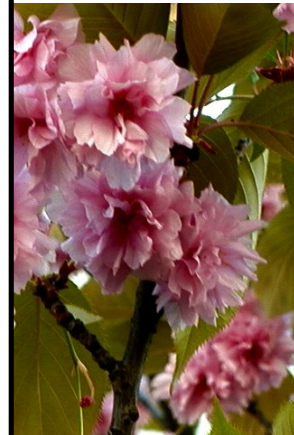
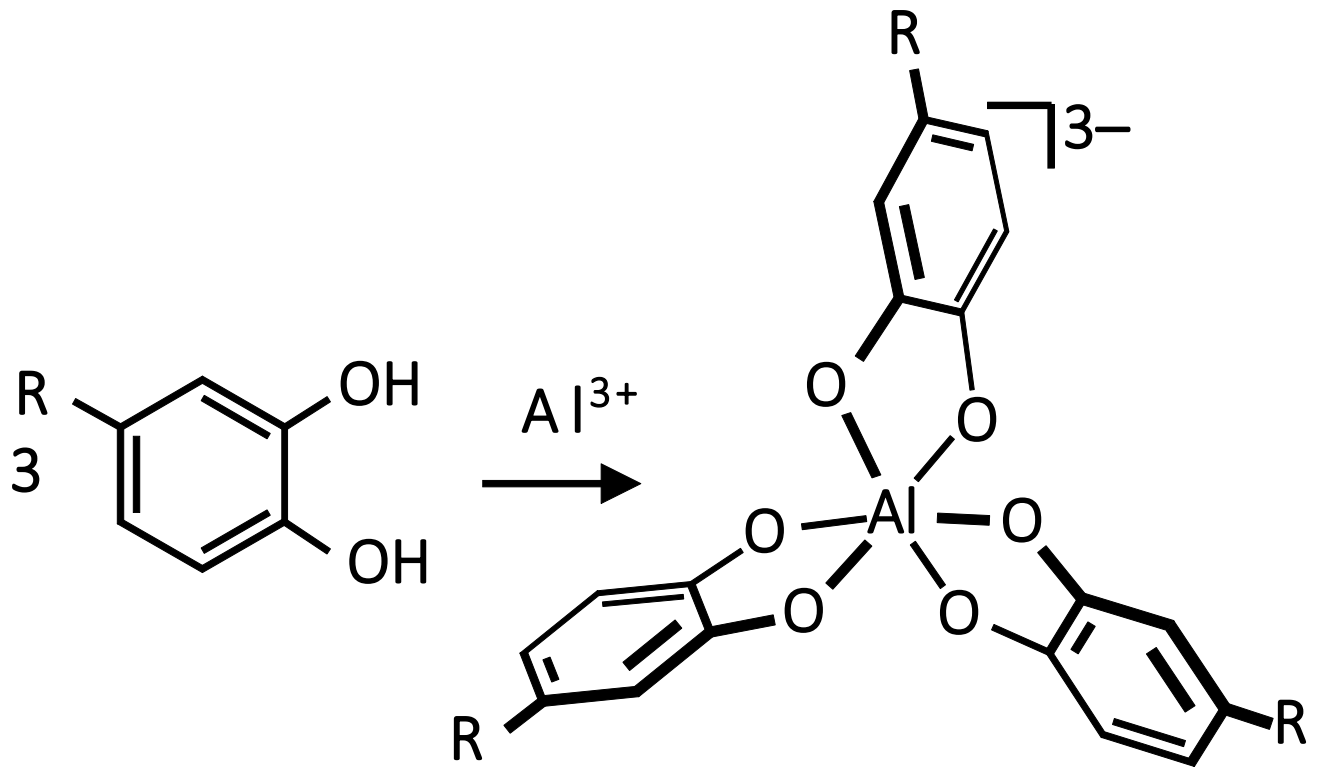
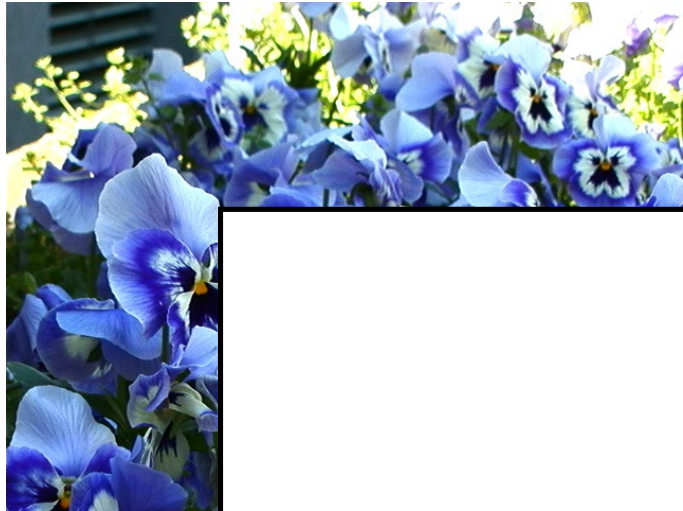


## Blütenfarbstoffe in glykosider Form: Anthocyane



Richard Willstätter  
Nobelpreis Chemie  
1915

# 1,2-Dihydroxybenzol (Brenzcatechin) Komplexe von $\text{Al}^{3+}$ ( $\text{Fe}^{3+}$ )



Düngung von Hortensien mit Alaun erzeugt eine violette bzw. blaue Färbung der Blüten.